

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-026878 (JPB 60-54305)
 (43)Date of publication of application : 16.03.1981

(51)Int.Cl. C07D213/807
 // C07F 1/08

(21)Application number : 54-102756 (71)Applicant : YAMAMOTO KAGAKU GOSEI KK
 (22)Date of filing : 14.08.1979 (72)Inventor : HATANO YOSHIHIRO
 IKEGAMI SEIJI
 ITO KENJI
 MATSUMOTO MANSUKE

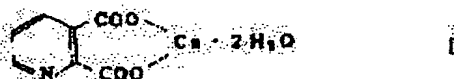
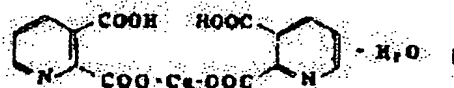
(54) PREPARATION OF COPPER QUINOLINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare copper quinolate useful as a raw material of high performance pressure-sensitive dye, in high yield, under easily controllable reaction conditions, recycling the reaction solvent, by oxidizing quinoline in an aqueous solution of sulfuric acid with relatively high concentration solution of H₂O₂ and copper sulfate.

CONSTITUTION: Copper quinolate of formula I or II can be prepared by oxidizing quinoline with hydrogen peroxide in the presence of copper sulfate, wherein the reaction is carried out using 10W30% sulfuric acid containing . 1.0mol of sulfuric acid per 1mol of quinoline, . 10.8mol, pref. 10.8W13.5mol of H₂O₂ and . 0.4mol of copper sulfate, at 55W75° C. The produced copper quinolate is separated by filtration, and the filtrate is used repeatedly as the reaction solvent.

The solvent can be recycled more than 10 times to achieve the effective utilization of the expensive copper ions and the reduction of waste water. The yield of the quinolinic acid is improved to 70W80%. By adjusting the molar ratio of copper sulfate to sulfuric acid, the compound of formula I or II can be obtained selectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-54305

⑥ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告

昭和60年(1985)11月29日

C 07 D 213/807

7138-4C

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 キノリン酸銅の製造法

⑯ 特 願 昭54-102756

⑰ 公 開 昭56-26878

⑱ 出 願 昭54(1979)8月14日

⑲ 昭56(1981)3月16日

⑲ 発 明 者 波 多 野 吉 洋 大阪市東区博労町5丁目26番地
 ⑲ 発 明 者 池 上 誠 司 八尾市天王寺屋100番20号
 ⑲ 発 明 者 伊 藤 謙 司 八尾市弓削町1丁目20番地
 ⑲ 発 明 者 松 本 万 助 尼崎市七松町1丁目13番13号
 ⑲ 出 願 人 山本化学合成株式会社 八尾市弓削町南1丁目43番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 田 丸 巖
 審 査 官 水 野 昭 宣

⑳ 特許請求の範囲

1 硫酸銅の存在下、キノリンを過酸化水素酸化する方法において、キノリン1モルに対し硫酸1.0モル以上を含有する10～30%の硫酸中で過酸化水素および硫酸銅を夫々10.8モル以上および0.4モル以上用いかつ反応温度を55～75℃に維持して、生成したキノリン酸銅を濾取しその濾液を次回反応溶媒として繰返し使用することを特徴とするキノリン酸銅の製造方法。

2 硫酸銅：硫酸のモル比を調整し、2：1キノリン酸銅(I)と、1：1キノリン酸銅(II)を選択的に製造する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 初回の反応濾液に生成したキノリン酸銅に相当する銅分を補充すると共に、キノリンならびに過酸化水素を加え、次回の反応を行なう特許請求の範囲第1、あるいは2項記載の方法。

4 添加する銅分を酸化銅あるいは水酸化銅として加える特許請求の範囲第1、2あるいは3項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は硫酸銅の存在下キノリンを過酸化水素酸化することによるキノリン酸銅の製造法に関する。

キノリン酸は感圧色素等の原料として近年特に重要視されているものであるが、工業的規模での

安価な製造法は未だ見出されていない。公知の如くキノリン酸銅は硫化水素あるいは水酸化ナトリウム等で分解することにより容易にキノリン酸を与えるものである。従ってキノリン酸銅の安価な製造法はキノリン酸の製造に非常に有用であり、本特許はこれを提供するものである。

硫酸銅の存在下キノリンを過酸化水素酸化することによるキノリン酸銅の製造法は、すでにStix等により報告されており公知である。〔文献：Stix und Bulgatsch、Chemische Berichte、65、11(1932)以下「Stix法」と略す〕

しかるにStix法は比較的低濃度の大量の過酸化水素水溶液に、キノリンおよび低濃度の硫酸を加えて加温した後、結晶硫酸銅を水に溶解して加え、温度70℃以下に保持して反応せしめ、生成物を濾取してキノリン酸銅を得る方法であり、下記のような欠点があり工業的規模では到底利用できない方法である。

即ち

(1) 反応時の各成分の濃度が極めて希薄なため、反応容器当りの製品の収量が少ない。

(2) 硫酸銅に対する製品の収率が約50%であり、高価な銅分が廃液中に多量に残存し、製品コストを高価なものとするのみならず、廃液中の銅分が、公害対策上問題となる。

(3) 反応が暴走しやすく危険である。

3

4

発明者らは、Stix法の改良を研究中のところ、過酸化水素溶媒に代えて、硫酸水溶液を用い、これに比較的高濃度の過酸化水素と、硫酸銅を加えることによつて、反応制御が容易でしかも、高品質のキノリン酸銅を高収率で得るに至つたものである。しかもこの方法では、生成したキノリン酸銅を滷取した後の溶液を繰越し溶媒として使用可能であり、高価な銅イオンの有効利用と共に廃液量の削減の面からも極めて望ましい方法である。

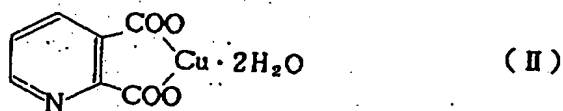
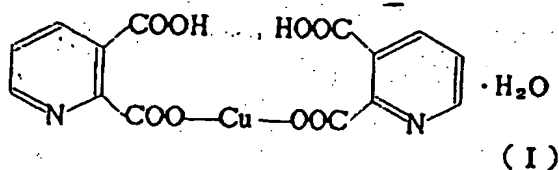
発明者らの実験によれば反応溶媒とし10回以上の繰返し使用が可能であり、単純計算でも有害な銅イオン、硫酸等を含む廃液量が $\frac{1}{10}$ 以下に減少出来ることになり、これに加え銅イオン残存量の減少があり、公害対策上極めて有効な方法といふことができる。

本発明の方法は、キノリン1モルに対し、硫酸1.0モル以上を含有する10～30%の硫酸水溶液に、過酸化水素および硫酸銅を夫々10.8モル以上および0.4モル以上用い、反応温度を55～75℃に調節してキノリン酸銅を得ることを特徴とする。この方法でキノリン酸銅を生成し、滷取した後の溶液は、洗液と合せ、硫酸分の濃度が10～30%となるまで濃縮し、再度溶媒として使用する。

本発明の方法の初回の反応には前記の成分を用いて行なうが、2回目以後の反応では回収される溶媒中に、生成したキノリン酸銅に相当する硫酸が硫酸銅から遊離するため酸化銅あるいは水酸化銅を添加し、反応系内で硫酸銅を形成せしめこれを反応液とし、キノリンならびに過酸化水素を添加して使用する。

このように硫酸銅の代りに酸化銅あるいは水酸化銅が使用出来ることは、キノリン酸銅を水酸化ナトリウムで分解してキノリン酸を合成する際、銅が酸化銅あるいは水酸化銅として回収されることから、これら回収された銅化合物が循環使用し得ることを意味し、成分中比較的高価の銅化合物の使用量が少なくてすむという点からみても極めて効果的な方法である。

キノリン酸銅には2種類、即ちキノリン2分子に銅1分子が結合した2:1キノリン酸銅(I)とキノリン1分子に銅1分子が結合した1:1キノリン酸銅(II)があり、



本発明の方法ではそれらの何れも製造可能である。発明者らは、硫酸銅と硫酸のモル比によつて、それらが選択的に製造することができることを確認した。即ち本発明の方法において、硫酸銅:硫酸 ≤ 0.5 の場合には、2:1銅塩(I)のみが生成し、硫酸銅:硫酸 > 0.5 の場合には1:1銅塩(II)のみが生成する。この関係はStix法においても全く同様に成立する。

キノリン酸銅をキノリン酸の中間成品として使用する場合には2:1銅塩(I)の方が銅の使用量が少なくてすむ利点がある。

本発明の方法において以上の条件のほか、各成分の量、濃度、反応温度等の条件は、成品の収量、品質に影響を与えるのは勿論であるが、反応の暴走を抑える上からも極めて重要である。硫酸銅の存在下で、キノリンを過酸化水素酸化して、キノリン酸銅を得る反応では、その条件によつてしばしば反応が暴走しやすく、反応の暴走が起らない条件を設定することは、キノリン酸銅の工業的生産の確立に極めて重要なことである。

本発明の方法において、硫酸は、キノリン1モルに対し1.0モル以上を、10%～30%の濃度で使用することを条件とする。硫酸が1.0モル以下の場合には、反応温度を75℃以下に調節することが極めて困難であり、これを75℃以上とすると、加速的に進行して暴走をもたらす易いことによる。また濃度が10%以下では得られるキノリン酸銅の品質が低下し、一方30%以上では収率が低下することによる。このように硫酸の量が反応温度の制御に影響を与え、硫酸の濃度が成品の品質と収率に影響を及ぼすことは発明者らが新たに知見した事実である。

過酸化水素はキノリン1モルに対し10.8モル以上使用しなければならない。10.8モル以下の使用では品質が低下することに基づく。尚10.8モル以

上であれば特に制限はないが、13.5モル以上使用しても収率の向上も期待出来ず、従って好ましくは、10.8~13.5モルである。

過酸化水素の濃度については、特に制限はないが、反応溶媒を繰返して使用する場合には、硫酸の濃度を10~30%に調整するために、反応液の濃縮が必要であり、この点から高濃度の過酸化水素の使用が反応液の濃縮量の減少が出来好ましい。

反応温度は反応時間と反応の制御とに影響を及ぼす。即ち55℃以下では反応が極めて遅く長時間を要す、一方、75℃以上となると反応が加速度的に進行し制御不能となり暴発をもたらしやすい。従って55~75℃特に60~70℃で反応することが好ましい。

反応溶媒のくり返し使用はキノリン酸の収率向上と廃液の減少とに極めて有効である。即ち反応が1回のみではキノリンに対する収率が70%以上を得ることは困難であるが、我々は、前回の反応で生成したキノリン酸銅を濾別した濾液を次の反応溶媒として再使用することによりキノリンに対する収率が70~80%に向上することを実験により確認した。この際硫酸銅は前回の反応で生成したキノリン酸銅に相当する量を追加すれば充分であり、このようにすることにより反応2回目以降も追加した硫酸銅に対しほぼ定量的にキノリン酸銅が得られることも併せて確認した。尚Stix法では反応溶媒をくり返し使用する事が不可能である事も確認済である(比較例)。

反応に用いる硫酸銅については、Stix法では硫酸銅それ自体が使用されているけれども、我々は、反応に伴い硫酸銅からキノリン酸銅に相当する硫酸が遊離し、これが反応後も濾液中に残存することに着目し、この遊離する硫酸を有効利用出来るように工夫した。即ち次回反応時には、酸化銅あるいは水酸化銅を前回の反応濾液に添加して反応系内で硫酸銅を形成せしめ、これを反応液として用いることである。この方法は我々が発明したところの「反応条件を調整して反応溶媒をくり返し使用する」場合には、廃液の減少と相まって特に有効であることは言うまでもない。

次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお実施例中部は重量部を示す。

尚比較的としてStix法によるキノリン酸銅の製

造について、また参考例としてキノリン酸銅の分解によるキノリン酸製造の一例を示す。

実施例 1

2 : 1 キノリン酸銅 (I) の製造に対する硫酸の量および濃度、硫酸銅の量、および過酸化水素の量の影響

(1) 硫酸の量および濃度の影響

水180部に濃硫酸10~120部を添加、次いで結晶硫酸銅25部、キノリン25.8部および60%過酸化水素122.4部を順次添加後60~70℃で5時間攪拌反応する。冷却後析出した2 : 1 キノリン酸銅 (I) を濾取、水洗、乾燥する。

結果を第1表に示す。なお表中硫酸のモル比はキノリン1モルに対するモル比を示す。また硫酸の濃度は水に硫酸を添加した時の濃度を示す。

第 1 表

濃硫酸 添加量	硫 酸		2 : 1 キノリン酸銅		
	モル比	濃 度	収 量	収 率	粉 見
10 部	0.5	5.6%	18.9 部	45.7%	緑褐色
20	1.0	10.0	27.3	66.0	青色
30	1.5	14.3	27.6	66.7	青色
40	2.0	18.2	26.7	64.6	青色
50	2.5	21.7	26.1	63.1	青色
60	3.0	25.0	25.6	61.9	青色
120	6.0	40.0	21.3	51.5	青色

硫酸のモル比が1.0以下で且つ濃度が10%以下の場合には反応温度の制御が困難となりキノリン酸銅は低収率でかつ粉見が緑褐色となり低純度である。また硫酸の濃度が40%以上の場合にはキノリン酸銅が硫酸に溶解するため低収率となる。

(2) 硫酸銅の量の影響

水180部、濃硫酸50部中に結晶硫酸銅20~50部を添加、次いでキノリン25.8部および60%過酸化水素122.4部を添加後60~70℃で5時間攪拌する。冷却後析出した2 : 1 キノリン酸銅 (I) を濾取、水洗、乾燥する。

結果を第2表に示す。なお表中結晶硫酸銅のモル比はキノリン1モルに対するモル比を示す。

7

第 2 表

結晶硫酸銅		硫酸銅/硫酸	2:1キノリン酸銅		
添加量	モル比		収量	収率	粉見
20部	0.4	0.16	25.2部	60.9%	青色
25	0.5	0.2	26.1	63.1	青色
50	1.0	0.4	25.6	61.9	青色

硫酸銅1.0モル比は1:1キノリン酸銅に相当する量であるが、このように硫酸銅:硫酸 \leq 0.5の場合には2:1キノリン酸銅が生成することが我々の実験で確認されている。

(3) 過酸化水素の量の影響

水180部および濃硫酸50部中に結晶硫酸銅25部を添加、次いでキノリン25.8部および60%過酸化水素102~153部を添加、60~70°Cで5時間攪拌反応する。冷却後析出した2:1キノリン酸銅を回収、水洗、乾燥する。

結果を第3表に示す。なお表中過酸化水素のモル比はキノリン1モルに対するモル比を示す。

第 3 表

60%過酸化水素		2:1キノリン酸銅		
添加量	モル比	収量	収率	粉見
102.0部	9.0	21.5部	52.0%	青色
112.2	9.9	23.3	56.4	青色
122.4	10.8	26.1	63.1	青色
132.6	11.7	27.1	65.5	青色
142.8	12.6	27.7	67.0	青色
153.0	13.5	28.2	68.2	青色

過酸化水素増量に見合う2:1キノリン酸銅の収率の増加はないが、過酸化水素9.9モル比以下では溶液が褐色となり反応溶媒をくり返し使用するのに好ましくない。10.8モル以上使用する場合には、溶液は緑色であり反応溶媒の10回以上のくり返しが可能となる。

実施例 2

反応溶媒のくり返し使用による2:1キノリン酸銅(I)の製造

反応1回目: 水180部および濃硫酸60部に酸化銅8部を添加、80~90°Cで30分間攪拌する。このとき酸化銅は完全に溶解して硫酸銅となる。50°Cに冷却後キノリン25.8部および60%過酸化水

8

素122.4部を添加する。次いで60~70°Cで5時間攪拌反応する。冷却後析出した2:1キノリン酸銅を回収、水洗、乾燥すると27部65.3%を得る。

5 反応2回目: 反応1回目の溶液および洗液に酸化銅5.2部を添加したのち約230部に濃縮する。このとき酸化銅は完全に溶解して硫酸銅となる。50°Cに冷却後キノリン25.8部および60%過酸化水素122.4部を添加する。次いで60~70°Cで5時間攪拌反応する。冷却後析出した2:1キノリン酸銅を回収、水洗、乾燥すると30部72.6%を得る。

反応3回目以降は反応2回目と同様に反応する。

結果を第4表に示す。

第 4 表

		2:1キノリン酸銅		
反応	反応溶媒	酸化銅	収量	収率 粉見
1	水180部+濃硫酸60部	8.0部	27.0部	65.3% 青色
2	反応1回目の溶液	5.2	30.0	72.6 青色
3	" 2 "	5.8	31.0	75.0 青色
4	" 3 "	6.0	30.9	74.7 青色
5	" 4 "	5.9	31.6	76.4 青色
6	" 5 "	6.1	31.2	75.5 青色
7	" 6 "	6.0	31.5	76.2 青色
8	" 7 "	6.1	31.9	77.1 青色
9	" 8 "	6.2	32.6	78.8 青色
10	" 9 "	6.3	31.9	77.1 青色

(*濃硫酸60部中10部は酸化銅を硫酸銅にかえるために使用される)

反応1回目の収率は70%以下であるが2回目以降は70%以上の収率が安定して得られる。

実施例 3

反応溶媒のくり返し使用による1:1キノリン酸銅(II)の製造

40 反応1回目: 水350部および濃硫酸100部に酸化銅39.8部を添加、80~90°Cで30分間攪拌する。このとき酸化銅は完全に溶解して硫酸銅となる。50°Cに冷却後キノリン25.8部および60%過酸化水素150部を添加する。次いで60~70°Cで3時間攪拌反応する。冷却後析出した1:1キノリ

ン酸銅を汙取、水洗、乾燥すると31.2部59.0%を得る。

反応2回目：反応1回目の汙液および洗液に酸化銅9.4部を添加したのち約400部に濃縮する。このとき酸化銅は完全に溶解して硫酸銅となる。50℃に冷却後キノリン25.8部および60%過酸化水素150部を添加する。次いで60～70℃で3時間攪拌、反応する。冷却後析出した1：1キノリン酸銅を汙取、水洗、乾燥すると37.4部70.7%を得る。

反応3回目以降は反応2回目と同様に反応する。

結果を第5表に示す。

第 5 表

1：1キノリン酸銅

反応	反応溶媒	酸化銅	収量	収率	粉見	
1	水350部+ 濃硫酸100部*	39.8部	31.2部	59.0%	青色	
2	反応1回目の汚洗液	9.4	37.4	70.7	青色	
3	" 2	"	11.3	37.7	71.3	青色
4	" 3	"	11.5	38.5	72.8	青色
5	" 4	"	11.6	37.6	71.1	青色
6	" 5	"	11.3	39.7	75.0	青色
7	" 6	"	12.0	39.2	74.1	青色
8	" 7	"	11.9	39.3	74.3	青色
9	" 8	"	11.9	39.6	74.9	青色
10	" 9	"	12.0	39.8	75.2	青色

(*濃硫酸100部中50部は酸化銅を硫酸銅にかえるために使用される)

反応1回目の収率は70%以下であるが、2回目以降は70%以上の収率が安定して得られる。

比較例

Stix法による1：1キノリン酸銅(II)の製造
24gのキノリン、2100mlの3%過酸化水素および46gの25%硫酸を60℃に加温後160mlの水に溶解した64gの結晶硫酸銅を加える。数分後、温度が上昇しはじめるので氷水で強冷却して70℃以下に保つ。硫酸がキノリンに対し0.6モル比、硫酸銅に対し0.43モル比と少ないため温度制御は極めて困難である。急激な発熱反応がおさまったのち65～70℃で8時間反応する。次いで200mlの3%過酸化水素を追加して更に65～70℃で3時間反応する。冷却後析出した1：1キノリン酸銅を汙取、水洗、乾燥すると22g、44.7%を得る。このようにして得た1：1キノリン酸銅は緑黒色であり低純度である。

また、キノリン酸銅を汙去した汙液は黒褐色でありこれを反応溶媒として再使用することは生成品の純度および収率の低下をもたらし、かつ反応も暴走しやすいので事実上不可能である。

20 参考例

キノリン酸銅の分解によるキノリン酸の製造

(1) 硫化水素分解

実施例1で得た2：1キノリン酸銅20.7部を水500部に攪拌分散して、60℃で硫化水素を青色のキノリン酸銅が消失して黒色の硫化銅が遊離するまで通じる。次いで硫化銅を汙去したのち汙液を濃縮すると15.2部91%の黄色のキノリン酸を得る。

(2) 水酸化ナトリウム分解

実施例3で得た1：1キノリン酸銅26.5部、水酸化ナトリウム9.6部および水190部を80℃で1時間攪拌反応する。冷却後生成した酸化銅を汙去したのち汙液を希硫酸で酸性とし濃縮すると15.7部94%の黄色のキノリン酸を得る。